

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-163495

(43) 公開日 平成6年(1994)6月10日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1 L	8831-4M		
C 1 1 D 7/32				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平4-310711	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成4年(1992)11月20日	(72) 発明者	吉村 玲子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
		(72) 発明者	多田 幸 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
		(72) 発明者	川門前 善洋 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
		(74) 代理人	弁理士 則近 憲佑

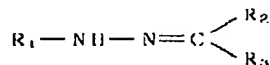
(54) 【発明の名称】 半導体ウエハ処理液

(57) 【要約】

【目的】 パーティクルとともに金属不純物を半導体ウエハ表面から充分に除去することが可能な半導体ウエハ処理液を提供する。

【構成】 水性溶媒を主成分とし、前記水性溶媒中に下記一般式で示されるヒドラゾン誘導体及びその互変異性体の少なくとも1種を添加成分として含有する。

【化1】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  はアシル基またはo位の少なくとも一方がヒドロキシ基、カルボニル基及びこれらの塩のいずれか1種で置換された芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基、 $R_3$  は水素原子または置換されていてもよい芳香族炭化水素基、複素環基、脂肪族炭化水素基もしくは脂環式炭化水素基を表す。)

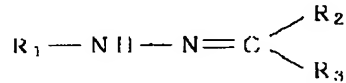
【効果】 半導体ウエハ表面を極めて清浄な状態にすることができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性溶媒を主成分とし、前記水性溶媒中に下記一般式で示されるヒドラゾン誘導体及びその互変異性体の少なくとも1種を添加成分として含有することを特徴とする半導体ウエハ処理液。

## 【化1】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ はアシル基またはo位の少なくとも一方がヒドロキシ基、カルボニル基及びこれらの塩のいずれか1種で置換された芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基、 $R_3$ は水素原子または置換されていてもよい芳香族炭化水素基、複素環基、脂肪族炭化水素基もしくは脂環式炭化水素基を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体ウエハ表面を清浄な状態にする洗浄液等の半導体ウエハ処理液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、各種デバイスの高集積化に伴い、その基板となる半導体ウエハの表面を清浄化することが強く望まれている。

【0003】 すなわち、一般にシリコン等の半導体ウエハは、インゴットから円盤状に切り出された後、ラッピング、エッチング、ポリッシング及び洗浄の各工程を経て、加工歪や汚染物質が除去された平滑な表面の製品となる。これらの各工程中、例えば汚染物質を除去する洗浄の工程で不具合があると、半導体ウエハ表面にシリコン粒子、塵等のパーティクル（微粒子汚染物質）や金属不純物が残ることになる。而して、このようなパーティクルや金属不純物が存在すると、デバイスの配線の断線やショート、ライフタイムの低下といった問題が生じるので、これらの汚染物質を極力低減することが必要となる。

【0004】 上述したような半導体ウエハの汚染物質を除去する洗浄液としては、例えばアンモニアと過酸化水素との混合水溶液やコリン等の有機アルカリと過酸化水素との混合水溶液が広く用いられている。しかしながら、このようなアルカリ水溶液を洗浄液として用いた場合、パーティクルについては良好に除去できるものの、金属不純物は除去が困難であり、しかも洗浄液中のFe等の微量金属が半導体ウエハに吸着して逆汚染現象が発生するという問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 以上のように、半導体ウエハの洗浄液として従来からのアルカリ水溶液を用いた場合、金属不純物については除去が困難であった。これに対し例えば特開平3-219000号では、上記アルカリ水

2

溶液にクエン酸、カテコール、チロン、トロポロン等から選ばれた錯化剤を添加することにより、半導体ウエハ表面あるいはアルカリ水溶液中のFeとこの錯化剤との間で錯化合物を生成させて金属不純物を除去することが試みられている。

【0006】 しかしながらこのような洗浄液においても、Feは錯化剤に吸着されて除去が図られるものの、洗浄液自体やあるいは洗浄容器等に混入する確率の高いFe以外の金属不純物、例えばAl、Zn、Cu、Ni、Cr等に対しては上記錯化剤の吸着能が低いため、これらの金属不純物を十分に除去することは未だ困難であるという問題があった。

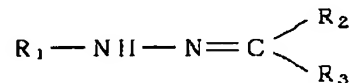
【0007】 本発明は、このような問題を解決するためになされたものであり、Fe以外の金属不純物についてもFeと同様に十分に除去することが可能で、半導体ウエハ表面を極めて清浄な状態にすることができる半導体ウエハ処理液を提供することを目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】 上記目的を達成するためになされた本発明の半導体ウエハ処理液は、水性溶媒を主成分とし、前記水性溶媒中に下記一般式で示されるヒドラゾン誘導体及びその互変異性体の少なくとも1種を添加成分として含有する。

## 【0009】

## 【化2】



【0010】 (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ はアシル基またはo位の少なくとも一方がヒドロキシ基、カルボニル基及びこれらの塩のいずれか1種で置換された芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基、 $R_3$ は水素原子または置換されていてもよい芳香族炭化水素基、複素環基、脂肪族炭化水素基もしくは脂環式炭化水素基を表す。)

【0011】 すなわち本発明では、半導体ウエハの洗浄液等の半導体ウエハ処理液において、金属不純物を吸着して除去するための添加成分として上記一般式で示されるヒドラゾン誘導体またはその互変異性体を用いたことを特徴としている。以下に、このヒドラゾン誘導体について詳細に説明する。

【0012】 上記一般式中、 $R_1$ 及び $R_2$ はアシル基またはo位の少なくとも一方がヒドロキシ基、カルボニル基及びこれらの塩のいずれか1種で置換された芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基である。ここで前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、アクリロイル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、ピリジンカルボニル基、チアゾールカルボニル基、トリフルオロアセチル基、オキサリル基、マロニル基、カルバモイル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。また前記芳香族炭化水素基としては、フェニル基、

3

ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基等を挙げることができ、さらに前記芳香族複素環基としては、ピロール環基、インドール環基、カルバゾール環基、フラン環基、クマロン環基、チオフエン環基、ベンゾチオフエン環基、ピラゾール環基、インダゾール環基、イミダゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ナフトイミダゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、ナフトオキサゾール環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ナフトチアゾール環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、アクリジン環基、フェナントリジン環基、フェナントロリン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、フタラジン環基、キノキサリン環基、キナゾリン環基、シンノリン環基、ベンゾジオキソール環基、ベンゾジオキサン環基等が例示される。

【0013】なお本発明において、 $R_1$  または  $R_2$  が  $o$  位の少なくとも一方がヒドロキシ基、カルボニル基及びこれらの塩のいずれか1種で置換された芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基である場合、この芳香族炭化水素基、芳香族複素環基はさらに置換基で置換されていてもよい。このような置換基としては、具体的には、ジ置換アミノ基、モノ置換アミノ基、複素環状アミノ基、アシルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、オキシ基、ヒドロキシ基、チオ基、ハロゲン基、カルボキシ基及びその塩、オキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アシル基、スルホン酸基及びその塩、スルホニル基、ハロゲン化アルキル基、炭化水素基、複素環基等が挙げられる。このうち、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基及びこれらの塩で前記芳香族炭化水素基、芳香族複素環基を置換すると、添加成分であるヒドラゾン誘導体またはその互変異性体の水性溶媒に対する溶解性が高められる。

【0014】また上記一般式中、 $R_3$  は水素原子または置換されていてもよい芳香族炭化水素基、複素環基、脂肪族炭化水素基もしくは脂環式炭化水素基であり、好ましくは水性溶媒に対する溶解性の観点から水素原子である。ここで前記芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基等が挙げられ、前記複素環基としては、ピロール環基、ピリジン環基、インドール環基、カルバゾール環基、フラン環基、クマロン環基、チオフエン環基、ベンゾチオフエン環基、ピラゾール環基、インダゾール環基、イミダゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ナフトイミダゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、ナフトオキサゾール環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ナフトチアゾール環基、ピリジン環基、ピペリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、アクリジン環基、フェナントリジン環基、フェナントロリン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、ピペラジン環基、フタラジン環基、

4

キノキサリン環基、キナゾリン環基、シンノリン環基、ベンゾジオキソール環基、ジオキサン環基、ベンゾジオキサン環基、ピラン環基等を挙げることができる。また前記脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、 $i$ -プロピル基、ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、 $t$ -ペンチル基、 $i$ -ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、 $i$ -ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ビニル基、アリル基、 $i$ -プロベニル基、プロベニル基、メタリル基、クロチル基、プテニル基、ペンテニル基、ブタジエニル基、エチニル基、プロビニル基、ブチニル基、ペンチニル基等が挙げられる。さらに前記脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基等が例示される。なおこれらの芳香族炭化水素基、複素環基、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基は、いずれも前述したような置換基で置換されていてもよく、特に置換基をヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基及びこれらの塩とした場合は、上記ヒドラゾン誘導体またはその互変異性体の水性溶媒に対する溶解性が向上する。

【0015】本発明の半導体ウエハ処理液においては、上述したようなヒドラゾン誘導体またはその互変異性体が添加成分として1種または2種以上、主成分である水性溶媒中に含有される。このとき本発明では、それぞれ異なる金属に対し特に高い吸着能を有するヒドラゾン誘導体またはその互変異性体を併用して、半導体ウエハ表面での金属不純物の残留量を一段と低減させることも可能である。また、このような添加成分の含有量としては1ppm以上程度から添加効果が現れはじめ、一般に添加成分の含有量が多くなるほど添加効果は増大するため上限については特に限定されないが、含有量を200ppmを超えて多くしても添加成分の添加効果はもはやさほど向上せず、かえって添加成分中の不純物に起因する半導体ウエハ処理液の純度低下や半導体ウエハ処理時の半導体ウエハ表面での異常発生のおそれがあるので、好ましい添加成分の含有量は1~200ppmである。

【0016】本発明において、半導体ウエハ処理液の主成分となる水性溶媒としては、水または $NH_4OH$ 、 $NaOH$ 、 $KOH$ 、コリン等の水溶液やこれらの混合溶液等のアルカリ性水溶液が好ましく用いられ得る。さらに、このような水性溶媒中には $H_2O_2$ 等の酸化剤が適宜配合されていてもよく、前記酸化剤の配合により、半導体ウエハ処理時における半導体ウエハのエッチングや半導体ウエハ表面での荒れの発生を抑えることができる。

【0017】上述したような本発明の半導体ウエハ処理

液では、半導体ウエハ表面へのパーティクル（微粒子汚染物質）の残留が抑えられるとともに、添加成分のヒドラゾン誘導体またはその互変異性体がN及びOの2種類の配位原子を有する多座配位のキレート配位子であるため、各種金属イオンとの間で極めて安価な錯化合物を生成し、金属不純物が十分に吸着される。従って、本発明の半導体ウエハ処理液においては上述したような添加成分の少量の含有により、半導体ウエハ表面へのパーティクルや金属不純物等の汚染物質の残留を著しく低減することが可能となる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0019】まず、 $\text{NH}_4\text{OH}$ の30wt%水溶液、 $\text{H}_2\text{O}_2$ の35wt%水溶液及び水を容積比で1:1:5に混合して、得られた混合溶液を主成分の水性溶媒とし、この水性溶媒に添加成分として表1に示したヒドラゾン誘導体A～Eをそれぞれ表2に示した所定量添加せしめ、本発明の半導体ウエハ処理液を調製した。なお比較のため、添加成分としてカテコールまたはチロンがそれぞれ表2に示した所定量添加されてなる半導体ウエハ処理液を併せて調製した。

【0020】次いで、これらの半導体ウエハ処理液及び添加成分を全く含有しない上記水性溶媒をそれぞれ用いて、予め金属不純物を強制的に付着させた鏡面仕上げで

直径150mmの半導体ウエハ（CZ、Nタイプ）を70℃の液温で10分間洗浄し、さらに10分間水洗した。続いて、洗浄、水洗の行なわれた半導体ウエハの鏡面仕上げ面にフッ化水素酸水溶液の液滴を走査させることにより、半導体ウエハ表面に残留している微量金属を前記液滴に溶解せしめ、この液滴に溶解した金属不純物濃度をフレイムレス原子吸光法で分析して、半導体ウエハ表面における各金属不純物の残留量を評価した。結果を表2に併せて示す。なお表2中の金属不純物濃度は、各半導体ウエハ処理液及び水性溶媒について5枚ずつ半導体ウエハの洗浄を行ない、これら5枚の半導体ウエハの表面をそれぞれ走査させた液滴から分析された金属不純物濃度の平均値である。

【0021】表2から明らかなように、本発明の半導体ウエハ処理液では、添加成分としてヒドラゾン誘導体を含有せしめたことにより、半導体ウエハ表面への金属不純物の残留が抑えられ、添加成分としてカテコールまたはチロンを含有する場合と比較しても、添加成分の少量の含有によりあらゆる金属不純物を十分に除去できることが判る。また表2に示されるように、添加成分として2種のヒドラゾン誘導体を併用したときは金属不純物の残留量が極めて少なく、半導体ウエハ表面への金属不純物の残留を特に微量に抑えることができた。

【0022】

【表1】

	化 合 物 名	化 合 物 構 造 式
ヒドラゾン誘導体 A	オキサリック ビス(サリシリデンヒドラジド)	
"	サリシルアルデヒド (2-カルボキシフェニル) ヒドラゾン	
"	2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド アセチルヒドラゾン	
"	サリシルアルデヒド サリシルヒドラゾン	
"	サリシルアルデヒド セミカルバゾン	

【0023】

【表2】

添 加 成 分	添 加 量 (mg/l)	金 属 不 純 物 濃 度 ( $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> )				
		Fe	Al	Zn	Ni	Cu
—	0	65	310	150	70	35
ヒドラゾン誘導体 A	10	17	35	21	23	8.1
"	100	7.1	9.4	6.3	4.8	1.0
"	500	4.3	7.2	4.0	3.9	0.8
ヒドラゾン誘導体 B	10	10	26	42	34	13
"	100	0.95	8.1	9.8	15	6.5
"	500	0.73	3.9	5.7	10	5.8
ヒドラゾン誘導体 C	10	12	18	33	31	14
"	100	2.8	3.2	10	12	7.1
"	500	1.2	1.8	6.2	7	4.9
ヒドラゾン誘導体 D	10	8.0	16	15	20	12
"	100	2.1	4.7	5.3	9.8	4.1
"	500	1.9	2.6	4.0	6.7	2.9
ヒドラゾン誘導体 E	10	14	40	11	18	9.6
"	100	6.9	11	4.4	6.4	1.1
"	500	4.3	8.7	1.3	3.7	0.7
カテコール	500	63	300	150	68	31
"	10000	1.0	120	140	60	26
チ ロ ン	500	60	290	150	66	34
"	10000	0.8	110	130	53	24
ヒドラゾン誘導体 A	50	1.8	4.9	5.2	4.7	1.1
ヒドラゾン誘導体 D	50					

【0024】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の半導体ウエハ処理液によれば、半導体ウエハ表面からパーティクル

及び金属不純物を充分に除去することが可能であり、半導体ウエハ表面を極めて清浄な状態にすることができ